



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO  
DE SILÍCIO EM COMBUSTÍVEIS EMPREGANDO  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA  
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTINUA**

**CAROLINA GOULART DE OLIVEIRA**

Florianópolis  
Novembro/2015

**Carolina Goulart de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE  
SILÍCIO EM COMBUSTÍVEIS EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE  
CONTINUA**

Relatório apresentado ao Departamento de  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina, como requisito parcial da disciplina  
de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges**  
**Co-orientador: MSc. Tarcísio Silva de Almeida**

Florianópolis  
11/2015

**Carolina Goulart de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE  
SILÍCIO EM COMBUSTÍVEIS EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE  
CONTINUA**

---

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize  
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

---

Profa. Hérica Aparecida Magosso

---

Dra. Morgana Frena

Florianópolis  
Novembro/2015

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>10</b> |
| <b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>  | <b>11</b> |
| <b>2.1 Espectrometria de Absorção Atômica.....</b>                                  | <b>11</b> |
| 2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua ..... | 12        |
| 2.1.2 Atomização eletrotérmica com forno de grafite e programa de temperatura....   | 14        |
| 2.1.3 Modificadores químicos.....   | 15        |
| <b>2.2 Silício.....</b>   | <b>16</b> |
| 2.2.1 Silício em Combustíveis .....   | 16        |
| 2.2.2 Combustíveis.....   | 17        |
| <b>3 OBJETIVOS.....</b>   | <b>19</b> |
| <b>3.1 Objetivo geral .....</b>   | <b>19</b> |
| <b>3.2 Objetivos específicos.....</b>   | <b>19</b> |
| <b>4 METODOLOGIA .....</b>  | <b>20</b> |
| <b>4.1 Instrumentação.....</b>  | <b>20</b> |
| <b>4.2 Reagentes e amostras .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>4.3 Procedimento experimental .....</b>  | <b>20</b> |
| 4.3.1 Otimização do programa de temperatura .....                                   | 20        |
| 4.3.2 Curvas de Calibração .....  | 21        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>23</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>5.1 Otimização do programa de temperatura e avaliação do emprego de modificadores químicos .....</b> | <b>23</b> |
| 5.1.1 Soluções aquosas .....  | 23        |
| 5.1.2 Etanol .....  | 24        |
| 5.1.3 Biodiesel.....  | 25        |
| <b>5.2 Curvas de calibração .....</b>   | <b>26</b> |
| <b>5.3 Avaliação da exatidão do método.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>5.4 Quantificação de silício em outras amostras de biodiesel, diesel e etanol .</b>                  | <b>30</b> |
| <b>6 CONCLUSÕES .....</b>   | <b>31</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>   | <b>32</b> |

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.....13
- Figura 2** Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de silício em 251,611 nm utilizando HR-CS AAS empregando ou não modificadores químicos. ....24
- Figura 3** Curvas de pirólise e atomização de etanol 2G para silício em 251,611 nm utilizando HR-CS AAS empregando ou não modificadores químicos. ....25
- Figura 4** Curvas de pirólise e atomização para silício em amostras de biodiesel em 251,611 nm utilizando HR-CS AAS empregando modificadores químicos. ....26
- Figura 5** Curva de calibração para determinação de silício em etanol 2G a 251,611 nm, utilizando HR-CS AAS, com tântalo como modificador permanente, com  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2650^\circ\text{C}$ . ....27
- Figura 6** Curva de calibração para determinação de silício em diesel e biodiesel a 251,611 nm, utilizando HR-CS AAS, empregando um pré-tratamento do forno com  $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ ,  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2650^\circ\text{C}$ . ....28

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1</b> Programa de temperatura do forno de grafite para quantificação de silício em etanol.....                                | 21 |
| <b>Tabela 2</b> Programa de temperatura do forno de grafite para quantificação de silício em óleo diesel e biodiesel .....              | 22 |
| <b>Tabela 3</b> Concentrações obtidas de silício pelo teste de adição / recuperação para amostras de etanol 2G, biodiesel e diesel..... | 29 |
| <b>Tabela 4</b> Limites de detecção e de quantificação para determinação de silício em biodiesel, diesel e etanol por HR-CS AAS.....    | 30 |
| <b>Tabela 5</b> Quantificação de silício em amostras de combustíveis por HR-CS AAS e porcentagem de RSD.....                            | 30 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

**CCD** Dispositivo de carga acoplada (do inglês: *charge coupled device*)

**DEMON** Monocromador duplo *echelle* (do inglês: *double echelle monochromator*)

**ET AAS** Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: *electrothermal atomic absorption spectrometry*)

**FP** Potência total (do inglês: *full power*)

**HR-CS AAS** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês: *high resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)

**GF AAS** Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês: *graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

**LOD** Limite de detecção

**LOQ** Limite de quantificação

**PDMS** Dimetilpolisiloxano (do inglês: *polydimethylsiloxane*)

**Ta** Temperatura de atomização

**Tp** Temperatura de pirólise



## RESUMO

O silício está presente nos combustíveis devido processos de fabricação e refino, mas também por contaminação durante sua armazenagem e transporte, causando problemas em catalisadores automotivos e emitindo material particulado. Assim, foi desenvolvido um método para a quantificação de silício em amostras de diesel, biodiesel e etanol pela técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua utilizando forno de grafite e o procedimento “dilute-and-shoot” como preparo de amostra. Tântalo foi usado como modificador permanente para amostras de etanol e a mistura de Pd e Mg foi adotada como modificador em solução para as amostras de biodiesel e óleo diesel, propiciando melhora no perfil do pico analítico e aumento de sensibilidade. A quantificação de silício se deu por meio de uma curva de calibração aquosa para o etanol e por adição de analito para o óleo diesel e biodiesel. O teste de adição e recuperação de analito foi empregado para confirmação da exatidão dos resultados obtidos para a quantificação de silício nas amostras de combustíveis. A determinação foi possível a partir da linha primária de Si em 251,611 nm. Os parâmetros de mérito foram determinados para o etanol e biodiesel de 2 e 6  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para o óleo diesel de 1 e 4  $\mu\text{g L}^{-1}$  como limite de detecção ( $3\sigma$ ,  $n = 10$ ) e quantificação, respectivamente, RSD de 1 a 2,5 %, faixa linear de trabalho de 6  $\mu\text{g L}^{-1}$  - 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A frequência analítica para o etanol, óleo diesel e biodiesel foram de 15, 4 e 4 medidas por hora, respectivamente. As taxas de recuperação ficaram na faixa de 85 a 100,6%, sendo esses valores admissíveis para o procedimento analítico proposto. Foram analisadas cinco amostras, entre elas duas de biodiesel, duas de óleo diesel e uma de etanol, e a quantidade de silício presente ficou acima do limite de detecção, exceto para os casos de óleo diesel S-10 e biodiesel de óleo de soja.

*Palavras-chave: Silício, HR-CS AAS, Etanol, Diesel e Biodiesel.*

## 1 INTRODUÇÃO

A população mundial é altamente dependente de recursos naturais como o petróleo, o qual é matéria-prima para a produção de diversos tipos de combustíveis, como a gasolina e o óleo diesel. O petróleo é um recurso fóssil não-renovável, ou seja, só será renovado ao longo de um longo intervalo de tempo geológico. Com a expansão industrial houve um crescimento significativo da utilização de reações que envolvem liberação de calor ou energia, pela combustão de combustíveis, e a introdução de novos tipos de combustíveis, provenientes de fontes renováveis como o etanol e o biodiesel.

Os gases tóxicos gerados pela queima do combustível, para gerar energia para funcionamento do motor do automóvel, passam por um catalisador que os transforma em gases inofensivos, reduzindo assim a emissão de poluentes na atmosfera. Porém o silício presente nos combustíveis atua como veneno para o catalisador, gerando partículas sólidas que se depositam no catalisador diminuindo sua vida útil e eficiência, aumentando assim, a emissão de material particulado e gases tóxicos para o ambiente. O silício é proveniente tanto de fontes naturais, presente na matéria prima, como também de processos de adição antiespumantes como o poli(dimetil)siloxanos (PDMS), necessários durante o refino do petróleo, e por contaminação durante o transporte e armazenamento.

Um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite será empregado pelo fato deste apresentar vantagens sobre atomização por chama, como aumento na sensibilidade, e capacidade de eliminar a matriz da amostra, pois emprega um programa de temperatura, tornando possível a realização de uma análise com pouco preparo de amostra, sendo facilmente aplicada em análises de rotina.

O preparo de amostras, para este método, foi apenas por diluição em n-propanol ou água, o que reduz significativamente o tempo empregado para tratar as amostras, pois métodos já estabelecidos, como os que utilizam digestão, requerem um tempo substancialmente maior, dificultando a aplicação em processo de rotina analítica.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Um átomo no estado fundamental pode passar a um estado de maior energia ao absorver quantidades específicas de energia, por meio de colisões ou ao receber energia radiante, sendo esta última dependente da natureza do átomo<sup>1</sup>. Para a excitação por absorção de radiação, somente são possíveis as transições que obedecem as regras de seleção, oriundas da mecânica quântica. Após um curto tempo de permanência no estado excitado, o átomo pode emitir a radiação absorvida, retornando assim ao estado fundamental ou a um estado de menor energia<sup>1</sup>.

Cada elemento químico apresenta um espectro atômico de absorção/emissão característico, o que é resultado de transições permitidas entre níveis energéticos bastante específicos. Assim sendo, a energia de transição é bem definida, possibilitando somente a absorção/emissão de radiação eletromagnética em determinados comprimentos de onda. Estes processos ocorrem em frequências específicas e, portanto, o espectro atômico pode ser utilizado quando há a necessidade de identificação de um elemento, pois este apresenta alta especificidade. As linhas de ressonância, que estão associadas a transições eletrônicas que envolvem o estado fundamental, geralmente provêm a maior sensibilidade analítica<sup>1,2</sup>.

No século XIX foram desenvolvidos os primeiros equipamentos para medições de absorção de radiação eletromagnética por átomos que utilizavam uma fonte de radiação contínua, que não apresentaram grande êxito pela dificuldade em se detectar uma leve diminuição na intensidade de emissão frente a um fundo luminoso. Mas em 1954 o primeiro aparelho foi apresentado e patenteado por Alan Walsh. Ele entendeu que seria necessário, para a realização de medidas, uma resolução de aproximadamente 2 pm para utilização de uma fonte contínua, porém neste período não havia um monocromador com tal resolução. Foram desenvolvidos monocromadores com alta resolução, e hoje é amplamente usada a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua<sup>2,4</sup>.

A instrumentação para a espectrometria de absorção atômica consiste basicamente de uma fonte de radiação, um atomizador, um monocromador e um detector<sup>2</sup>. A fonte de radiação pode ser fonte de linhas, como as produzidas por lâmpadas de cátodo oco, específicas para o elemento a ser determinado, ou fontes contínuas, como uma lâmpada de arco curto de xenônio, que emite um largo intervalo

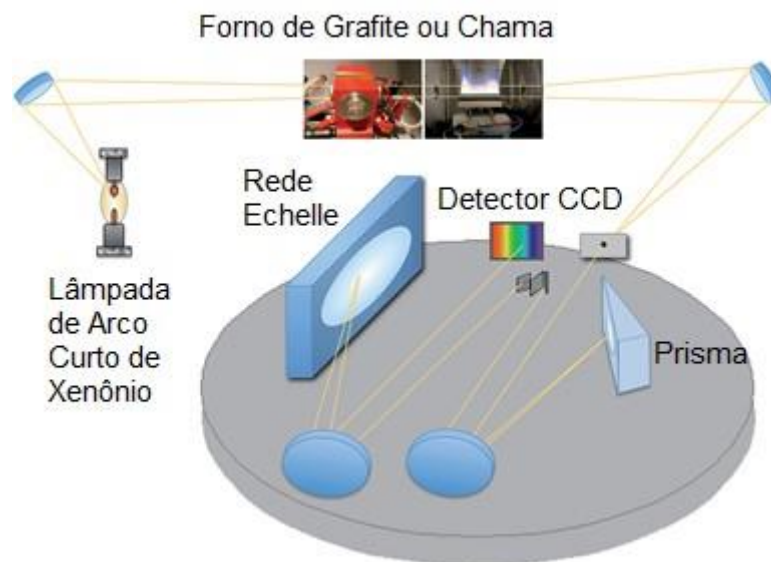
de comprimentos de onda<sup>3</sup>. Esta fonte de radiação fornece a energia necessária à transição eletrônica para um estado de maior energia nos átomos livres<sup>4</sup>. O atomizador possui a função de converter o analito em átomos livres, capacitando-os a absorver a radiação proveniente da fonte de radiação. A atomização pode ser em chama, onde átomos livres são produzidos por uma chama mantida pela mistura de um gás combustível e um gás oxidante, e a atomização eletrotérmica, onde átomos livres são produzidos pelo aquecimento resistivo controlado de amostras introduzidas em pequenos cilindros de grafite, conhecidos por tubos de grafite, o qual utiliza pequenos volumes de amostra e que permite a aplicação de um programa de temperatura<sup>3,4</sup>. O monocromador seleciona o comprimento de onda específico do elemento. Por fim, o detector capta o sinal e o transforma em corrente, permitindo assim sua leitura por um computador, o qual apresenta a resposta em absorvância<sup>2</sup>. Entretanto, parte da absorvância medida é proveniente da absorção por concomitantes ou por espalhamento da radiação, que produz um efeito conhecido como fundo. Para minimizar erros devidos ao fundo, faz-se uso de sistemas de correção<sup>3</sup>. Em aparelhos convencionais, são comumente empregados sistemas de correção que utilizam lâmpadas de deutério, sendo esta uma fonte secundária de emissão contínua que é utilizada simultaneamente com a fonte de linhas<sup>2</sup>. Este sistema é bastante eficiente para fundos contínuos (espalhamento de radiação por partículas e absorção molecular em bandas largas). O efeito Zeeman também é utilizado para correção de fundo. Neste caso, a aplicação de um campo magnético externo leva ao desdobramento de linhas atômicas, ou seja, átomos livres são diferenciados da maioria das partículas e moléculas quando submetidos a um campo magnético externo sofrendo um desdobramento de seus níveis de energia. Mas nenhuma das duas correções é ideal e há diversas limitações práticas, como alto custo, uso de polarizadores que aumentam a perda de energia radiante e lâmpadas adequadas que suportem o campo magnético, quando este é aplicado na fonte<sup>2</sup>.

Para melhorar o desempenho do aparelho convencional, e superar suas limitações práticas, surgiu a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), que será melhor discutida na subseção seguinte.

### 2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua

A instrumentação de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua apresenta algumas modificações com relação ao instrumento

convencional, sendo que as principais apresentadas são: a lâmpada, o monocromador, o detector e o sistema de correção de fundo<sup>2</sup>, como mostrado na Figura 1.



**Figura 1** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. (Fonte: Resano <sup>5</sup>)

A lâmpada de arco curto de xenônio emite em uma faixa contínua de 190 a 890 nm, a qual é empregada para todos os elementos. Assim, não se faz necessária uma lâmpada para cada elemento como nos aparelhos convencionais<sup>3</sup>.

O monocromador nomeado DEMON, é de alta resolução, onde a radiação passa por um prisma sendo dispersa, em seguida por uma rede de difração echelle, sendo essa rede que fornece a alta resolução ao intervalo espectral selecionado e que a diferencia do monocromador utilizado no aparelho convencional<sup>3</sup>.

O detector em um arranjo linear de dispositivo de carga acoplada (CCD) permite a visualização da região espectral no entorno da linha analítica, sendo usados 512 pixels com 200 deles para fins analíticos. Nesta configuração são obtidos espectros em três dimensões, que demonstram a variação da absorvância em função de comprimento de onda e tempo<sup>3</sup>.

O atomizador possui a função de gerar átomos livres no estado gasoso, onde é realizada uma medida e assim gerando o sinal de absorvância. Ele pode ser um forno de grafite ou uma chama. O forno de grafite será discutido na próxima subseção, pois este apresenta algumas vantagens em torno do método desenvolvido, em relação a chama, como por exemplo a redução no gasto de volume de amostras, possibilidade

de eliminar matriz da amostra e o fato de permitir um LOD na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , necessário para uma técnica com alta sensibilidade<sup>3</sup>.

O *software* controla o equipamento e também atua como corretor de fundo automático para efeitos que influenciam da mesma forma todos os pixels do detector, como oscilações na intensidade da lâmpada. Para outros átomos ou moléculas que absorvem próximas à linha espectral selecionada o *software* não faz estas correções, mas a alta resolução do monocromador as identifica e as exclui, mediante a adoção de procedimentos específicos<sup>3</sup>.

### 2.1.2 Atomização eletrotérmica com forno de grafite e programa de temperatura

A técnica de GF AAS era descrita como sendo bastante sensível, porém apresentava várias interferências que restringiam seu uso. Slavin em 1980 introduziu um conceito que tinha como principais pontos a atomização via plataforma de L'vov, uso de modificadores químicos, sistemas de correção de fundo e medida de absorvância integrada. O posterior uso de tubos de carbono com aquecimento transversal ao invés dos longitudinais, juntamente com o conceito de Slavin, resultou em condições de atomização isotérmicas, melhorando a eliminação de matrizes complexas. O aumento da sensibilidade é pelo fato da amostra ser atomizada em um pequeno intervalo de tempo e tempo de residência médio é maior que 1 segundo<sup>4</sup>.

Entre os modelos de atomizadores eletrotérmicos estão os fornos tubulares aquecidos eletricamente, por meio de resistências localizadas nas extremidades do tubo, podendo ser transversal ou longitudinal, sendo que a melhor opção é o aquecimento transversal. A plataforma, que é frequentemente empregada em fornos de grafite, atrasa a atomização, pois a amostra não se encontra em contato direto com as paredes de forno, as quais tem sua temperatura elevada rapidamente, assim a atomização ocorre em um ambiente com uma variação menos abrupta de temperatura, assim sinais mais reproduzíveis são obtidos<sup>4</sup>.

O programa de temperatura é de uso exclusivo da análise por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), sendo dependente do elemento a ser quantificado, do solvente, e da matriz da amostra, consistindo em quatro etapas básicas, sendo elas a secagem, pirólise, atomização e limpeza<sup>1</sup>.

A primeira etapa é a secagem, na qual todo o solvente presente na amostra deve ser eliminado. Esta etapa pode ser subdividida, com a finalidade de promover a evaporação gradual dos solventes, e com a passagem de fluxo de gás inerte, usualmente o argônio<sup>3</sup>.

A pirólise é a etapa na qual a matriz da amostra deve ser eliminada por completo pela decomposição térmica. Nesta etapa também está presente o fluxo de gás inerte. A temperatura deve ser alta o suficiente para eliminar a matriz, sem que haja perda do analito<sup>1,3</sup>.

Em seguida tem-se a atomização. Nesta etapa, o analito passa para o estado de vapor atômico, e os átomos livres (estado gasoso) são capazes de absorver radiação da fonte espectral. O fluxo de gás inerte nesta etapa é interrompido, pois este reduz o tempo de residência dos átomos no tubo de grafite e conseqüentemente a sensibilidade da técnica<sup>1</sup>.

Por fim, há uma etapa de limpeza. Na limpeza, há a eliminação de todos os constituintes remanescentes da amostra, sendo realizada em uma temperatura superior à das outras etapas, para assegurar que não ocorra efeito de memória ou que permaneçam na plataforma resíduos provenientes de análises anteriores, os quais ocasionariam erros nos ciclos subsequentes<sup>3</sup>.

### 2.1.3 Modificadores químicos

Os modificadores químicos se apresentam tanto na forma permanente como também em solução, e são frequentemente empregados nas determinações por GF AAS. A sua função, na maioria das vezes, é a estabilização térmica do analito, o que torna viável a aplicação de altas temperaturas durante a pirólise, evitando perda do analito, redução de concomitantes e/ou melhoramento das vias de atomização do analito<sup>4</sup>.

Há duas formas de utilização do modificador químico no forno de grafite. O modificador em solução é introduzido juntamente com a amostra, e para modificadores permanentes, faz-se uma deposição térmica ou eletroquímica do modificador sobre a plataforma, capaz de resistir a diversos ciclos de aquecimento<sup>6</sup>.

Os elementos do grupo da platina, com exceção do ósmio, são habitualmente usados como modificadores, bem como elementos formadores de carbetos, como W, Zr e Ta, entre outros<sup>6</sup>.

## 2.2 Silício

### 2.2.1 Silício em Combustíveis

A presença de metais e metaloides em combustíveis é indesejável, exceto na forma de aditivos quando melhoram as características do combustível. Esses metais e metaloides podem ser constituintes naturais da matéria prima, como no caso do níquel e do vanádio, em combustíveis derivados do petróleo, ou no caso do fósforo em biodiesel, mas podem ser provenientes do processo de produção do combustível e também da armazenagem, tal como o silício. Os problemas relacionados aos elementos presentes nos combustíveis podem ser o aumento da degradação do combustível, envenenamento e dano dos catalisadores para veículos automotivos e os relacionados ao meio ambiente, como a poluição causada pela emissão de material particulado e gases tóxicos<sup>7</sup>.

Os agentes antiespumantes adicionados nos combustíveis, como o poli(dimetilsiloxano), com a função de evitar a formação de emulsões durante os processos de refino (craqueamento a vapor, destilação, etc.) e aumentar a capacidade de recuperação do óleo no reservatório, são as principais fontes de silício em combustíveis. As altas temperaturas empregadas resultam no aparecimento de compostos, como ciclosiloxanos, siloxanos, silanos e silanóis, em combustíveis<sup>8</sup>. O silício também pode estar presente nos combustíveis devido a contaminações ocorridas durante o transporte e armazenamento<sup>8</sup>.

O maior problema inerente à presença de silício nos combustíveis é a desativação catalítica, que afeta o processo para redução da emissão de enxofre e outros gases pois o silício é adsorvido na superfície do catalisador, agindo como um veneno catalítico, assim diminuindo sua vida útil e eficiência na redução de emissão de gases tóxicos<sup>9</sup>. Segundo Chainet *et al.*<sup>10</sup>, o efeito de envenenamento nos catalisadores depende da estrutura das espécies de silício. Outros problemas incluem a formação de depósitos em câmaras de combustão, falhas nos sensores de oxigênio e danos nos conversores catalíticos, prejudicando como um todo o sistema de controle de emissões<sup>11</sup>. A partir de 2014, o silício passou a ser monitorado pela ANP, mas por enquanto apenas em análises qualitativas, ou seja, apenas para verificação da sua presença<sup>11</sup>.



Dentre as técnicas já estabelecidas para a determinação de silício em combustíveis está a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado<sup>12,13</sup>. Foi demonstrado que a injeção de ar juntamente com o argônio para a formação do plasma permitiu a recuperação adequada das concentrações de Si em amostras de gasolina, óleo diesel, etanol e biodiesel, com boa sensibilidade. Em outro método, utilizando espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas, foi empregado um procedimento “*dilute-and-shoot*” com etanol e os limites de detecção variaram entre 5 a 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  com valores de RSD menores que 2% e recuperação de 80 a 103% do silício presente nas amostras.<sup>14</sup> A técnica de ET AAS foi também usada para a quantificação de Si em combustíveis, após utilização de ultrassom e digestão como formas de preparo de amostra. Os autores demonstraram o efeito do processo de tratamento das amostras sobre a precisão das medidas, e boa sensibilidade foi alcançada. O silício em GF AAS é medido em 251,611 nm, porque neste comprimento de onda ele absorve quantidades específicas de energia, sendo capaz de passar para um estado de maior energia<sup>13,15</sup>.

### 2.2.2 Combustíveis

O combustível é qualquer material capaz de liberar energia quando sua estrutura física ou química é modificada ou convertida, por sua combustão. Os quatro principais combustíveis utilizados em veículos automotores são a gasolina, o óleo diesel, o etanol e, o mais recente, o biodiesel<sup>16</sup>.

O óleo diesel é uma mistura de compostos derivados do petróleo chamados destilados médios, mais pesados do que a gasolina, porém mais leves do que o óleo lubrificante, e podem ou não podem conter aditivos metálicos. O óleo diesel é constituído principalmente por hidrocarbonetos que variam de 10 a 24 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre cerca de 150 e 400 °C. O contaminante mais notório no óleo diesel é o enxofre<sup>17</sup>.

O etanol pode ser obtido facilmente a partir do amido em açúcar ou culturas tais como milho e cana de açúcar sendo, portanto, fonte de energia sustentável podendo então ser usado como combustível para veículos, isoladamente, em motores especialmente projetados ou como um aditivo à gasolina. Atualmente, a maioria dos fabricantes de automóveis produz motores que utilizam etanol como combustível<sup>18</sup>.

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e não-tóxico, derivado de fontes biológicas tais como óleo vegetal ou animal através da reação de transesterificação na presença de hidróxido de potássio como um catalisador. Além de não ser um derivado do refino do petróleo, o biodiesel oferece outras características atraentes, como melhor lubricidade do que o óleo diesel devido à sua viscosidade mais elevada, e uma emissão significativamente menor de monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e hidrocarbonetos. Isso também elimina a densa fumaça preta normalmente associada com veículos movidos a óleo diesel. Entre os elementos monitorados no biodiesel estão o sódio, o potássio e fósforo<sup>19</sup>.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de metodologia para determinação de silício em combustíveis, que atendam os parâmetros exigidos pelas normas da legislação brasileira para controle de qualidade em combustíveis automotivos, empregando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF AAS), com análise por procedimento *“dilute-and-shoot”*, ou seja será realizada apenas diluição em solventes apropriados e analisado diretamente no equipamento.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Otimizar as temperaturas de secagem, pirólise e atomização empregadas no programa utilizado no forno de grafite.
- Avaliar o emprego de modificadores químicos, permanentes como o tântalo, tungstênio, e zircônio, ou em solução como o  $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ .
- Avaliar a viabilidade da análise direta ou por diluição em solvente, como água ou n-propanol, das amostras de combustíveis.
- Avaliar a exatidão do método por meio de ensaio de recuperação.
- Aplicar o método em amostras não certificadas de etanol, óleo diesel e biodiesel, provenientes de diversas fontes.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Instrumentação

Foi utilizado para o desenvolvimento do trabalho o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha). Foram empregados tubos de grafite aquecidos transversalmente com recobrimento pirolítico (Analytik Jena), e argônio 99,996% (White Martins, São Paulo - SP) como gás de purga e proteção.

### 4.2 Reagentes e amostras

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, água deionizada em sistema Mili-Q. O ácido nítrico (65 %, Neon, São Paulo, Brasil) bidestilado em destilador de quartzo, as amostras estavam disponíveis no laboratório como o biodiesel de soja; diesel (S-10 e S-500), e etanol de segunda geração (2G). As otimizações do programa de temperatura, curvas de calibração e as diluições utilizaram etanol absoluto P.A. (99,5%, LabSynth, Diadema, São Paulo), n-propanol P.A. (99,5%, Vetec, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro), e solução padrão de silício 1000 mg L<sup>-1</sup> (SpecSol, São Paulo, Brasil). Os reagentes utilizados para preparação de modificadores químicos foram nitrato de magnésio (10 g L<sup>-1</sup>, Darmstadt, Alemanha), nitrato de paládio (10 g L<sup>-1</sup>, Perkin Elmer, Massachusetts, USA) e tântalo (100%, Spex Industries, Edison, New Jersey).

### 4.3 Procedimento experimental

#### 4.3.1 Otimização do programa de temperatura

Foi realizada a otimização do programa de temperatura do forno de grafite para cada amostra, em 251,6110 nm e todas as medidas foram realizadas em triplicata. Alíquotas de 15 µL de solução padrão de silício a 50 µg L<sup>-1</sup> com solução de HNO<sub>3</sub> a 1,4 mol L<sup>-1</sup>, foram analisadas. As amostras de etanol 2G foram injetadas no forno de grafite em alíquotas de 20 µL, após diluição 5 vezes em água destilada com solução

de  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Para análise das amostras de biodiesel, alíquotas contendo  $20 \mu\text{L}$  foram analisadas, e as amostras foram diluídas 1:1 (v/v) em n-propanol. Para todas as amostras e padrão aquoso foram feitos testes empregando o uso de modificadores químicos em solução. Nestes casos,  $5 \mu\text{L}$  de uma solução contendo  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $1,0 \text{ g L}^{-1}$  foram inseridos a cada injeção da amostra. Tungstênio, zircônio e tântalo foram avaliados como modificadores permanentes, sendo que estavam disponíveis fornos já recobertos com W e Zr e as deposições foram realizadas com 20 injeções de  $25 \mu\text{L}$  de solução de Ta a  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  em água e  $\text{HNO}_3$  a  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Para a otimização do programa, as temperaturas de pirólise foram variadas de 400 a  $1800^\circ\text{C}$  e de atomização de 2300 a  $2700^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.2 Curvas de Calibração

Foram preparadas curvas de calibração aquosa, por adição de analito e por simulação de matriz para concentrações de Si de 50 a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ . Calibrações por simulação de matriz (com etanol absoluto e n-propanol) e por adição de analito (com etanol 2G, diesel e biodiesel) foram avaliadas. As amostras de etanol foram diluídas na proporção de 1:5 (v/v) em água deionizada e as amostras de biodiesel e diesel foram diluídas na proporção de 1:2 em n-propanol 2. As amostras foram analisadas com base nos programas de temperatura mostrados na Tabela 1 para etanol empregando Ta como modificador permanente e na Tabela 2 para biodiesel e óleo diesel, e com inserção de  $10 \mu\text{L}$  de  $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$  como modificador em solução.

**Tabela 1** Programa de temperatura do forno de grafite para quantificação de silício em etanol.

| <b>Etapa</b>      | <b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b> | <b>Rampa (<math>^\circ\text{C s}^{-1}</math>)</b> | <b>Permanência (s)</b> |
|-------------------|--|---|------------------------|
| <b>Secagem 1</b>  | 90   | 10  | 10                     |
| <b>Secagem 2</b>  | 110  | 10  | 25                     |
| <b>Pirólise</b>   | 1200   | 500   | 10                     |
| <b>Atomização</b> | 2650   | FP  | 6                      |
| <b>Limpeza</b>    | 2700   | 500   | 4                      |

**Tabela 2** Programa de temperatura do forno de grafite para quantificação de silício em óleo diesel e biodiesel.

| <b>Etapa</b>      | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b> | <b>Permanência (s)</b> |
|-------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------|
| <b>Secagem 1</b>  | 90                      | 5                                | 10                     |
| <b>Secagem 2</b>  | 110                     | 5                                | 10                     |
| <b>Secagem 3</b>  | 150                     | 10                               | 10                     |
| <b>Secagem 4</b>  | 180                     | 5                                | 10                     |
| <b>Secagem 5</b>  | 240                     | 5                                | 50                     |
| <b>Pirólise</b>   | 1000                    | 300                              | 10                     |
| <b>Atomização</b> | 2650                    | FP                               | 6                      |
| <b>Limpeza</b>    | 2700                    | 500                              | 4                      |

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Otimização do programa de temperatura e avaliação do emprego de modificadores químicos

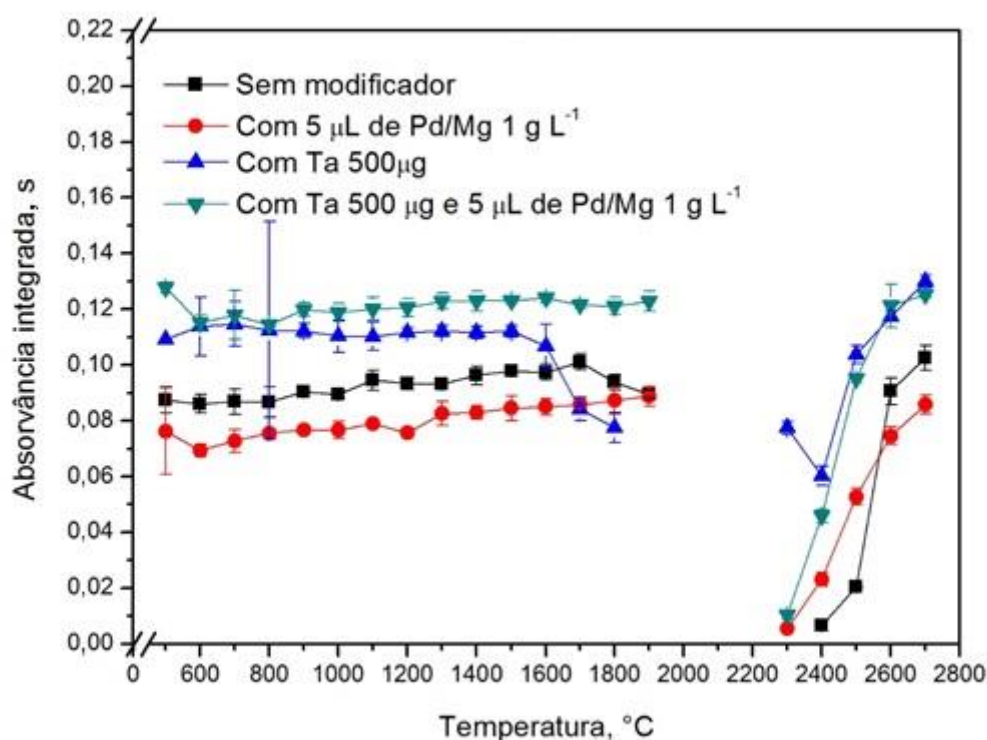
Foram construídas curvas de pirólise e atomização na janela espectral de 251,4572 a 251,7632 com pixel central em 251,611 nm, empregando tubos de grafite com plataforma, sendo esta última utilizada para obter sinais mais reprodutíveis, conforme discutido na seção 2.1.2. As curvas foram feitas com adição de modificadores químicos, em solução e/ou permanentes, os quais serão posteriormente discutidos, e sem adição de modificadores. Para as soluções aquosas, etanol e biodiesel foram avaliadas temperaturas de pirólise e atomização, sendo fixada primeiramente a temperatura de atomização em 2650 °C e variando as temperaturas de pirólise de 400 a 1800 °C, e depois variando as temperaturas de atomização de 2300 a 2700 °C.

#### 5.1.1 Soluções aquosas

As curvas de temperatura de pirólise e atomização foram construídas utilizando 15 µL de solução padrão aquosa de silício a 50 µg L<sup>-1</sup> em ácido nítrico a 1,4 mol L<sup>-1</sup>, segundo o programa de temperatura descrito na Tabela 1. A Figura 2 permite observar que o analito mostrou-se consideravelmente estável, permitindo o uso de temperaturas de pirólise de até 1500 °C, independentemente da condição de utilização do forno de grafite, assim foi escolhida uma  $T_p=1200$  °C e  $T_a= 2650$  °C.

Foram avaliados zircônio e tungstênio como modificadores permanentes, com o propósito de obter uma melhor sensibilidade, ganho de sinal e melhora do perfil do pico analítico, pois o forno sem o uso de modificador proporcionou um perfil alongado do sinal, acarretando em potencial efeito de memória, porém o uso destes modificadores não indicou melhoria na análise. O uso de Pd/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> não trouxe ganho de sensibilidade; entretanto, empregando tântalo como modificador permanente foi possível um leve ganho de sinal e um perfil de pico mais estreito. O teste com tântalo como modificador permanente e Pd/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fez com que o perfil do sinal fosse melhorado, porém o risco de contaminação não justifica o uso de Pd/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pois quanto menor o contato de outros reagentes com a amostra menor

o risco de contaminação, pois quando determinamos silício na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  qualquer contaminação pode causar sérios erros. Com isso, optou-se pelo uso de tântalo como modificador permanente, com  $T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2650\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 2** Curvas de pirólise e atomização para padrão aquoso de  $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de silício em  $251,611\text{ nm}$  utilizando HR-CS AAS empregando ou não modificadores químicos.

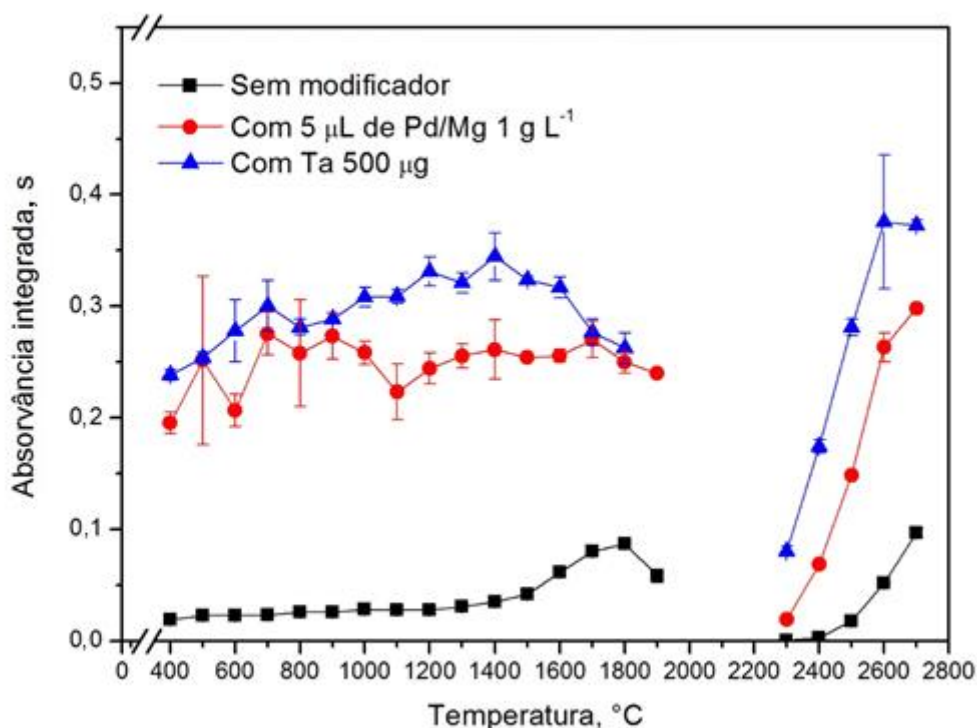
### 5.1.2 Etanol

As curvas de pirólise e atomização para amostras de etanol 2G diluídas 1:5 em água e solução de  $\text{HNO}_3$   $1,4\text{ mol L}^{-1}$  são mostradas na Figura 3.

Para a determinação de silício em amostras de etanol 2G o uso de tântalo como modificador químico se fez necessário, pois resultou em um ganho de sinal e um perfil de pico estreito com relação ao sinal gerado sem modificador químico. Um resultado semelhante foi observado com o uso de  $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$  como modificador em solução, mas optou-se pelo uso de Ta, diminuindo o risco de contaminação. O incremento da sensibilidade, gerada pelo emprego de modificadores químicos pode ser explicada pelo aumento da estabilidade térmica dos compostos de silício no combustível e



também pelo aumento da volatilidade da matriz da amostra, evitando perdas que devem ocorrer na etapa de pirólise. Foi escolhida uma  $T_p=1200^{\circ}\text{C}$  e  $T_a=2650^{\circ}\text{C}$  com base nas curvas de pirólise e atomização apresentadas na Figura 3.



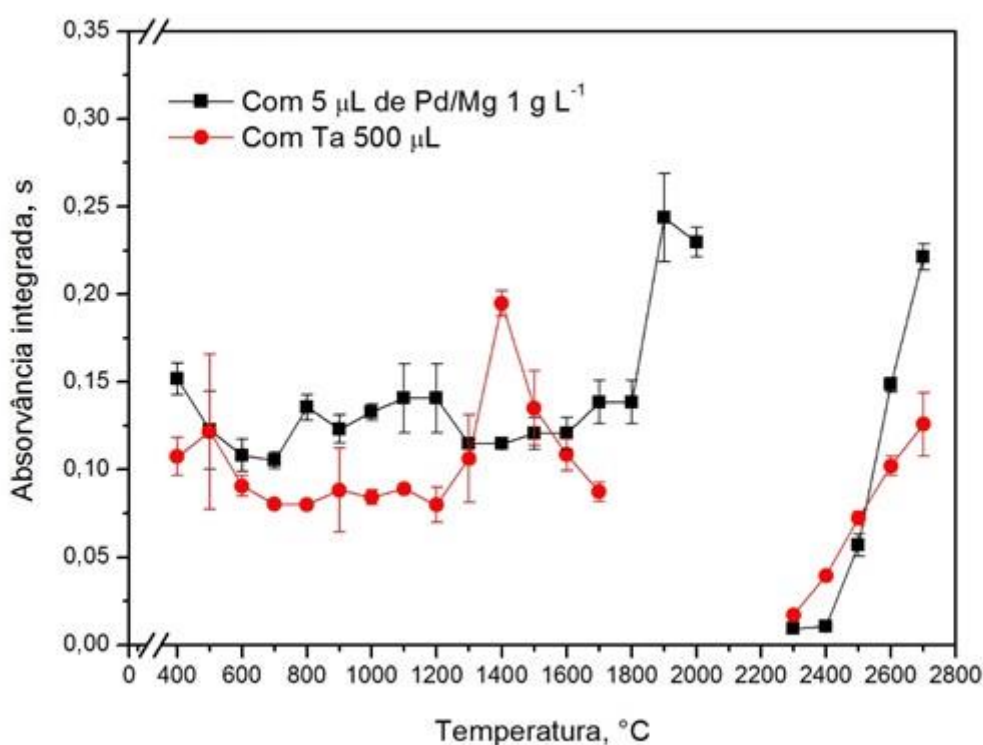
**Figura 3** Curvas de pirólise e atomização de etanol 2G para silício em 251,611 nm utilizando HR-CS AAS empregando ou não modificadores químicos.

### 5.1.3 Biodiesel

Curvas de pirólise e atomização foram geradas para amostras de biodiesel, diluídos a 50% (v/v) em n-propanol. Os resultados são mostrados na Figura 4.

Para o biodiesel não foi possível a obtenção de sinal sem a utilização de modificadores químicos, pois durante as etapas de secagem houve aquecimento turbulento da amostra, pelo fato de não haver o aquecimento homogêneo da amostra fazendo com que houvesse perdas significativas de amostra. Assim, foi necessário um pré-tratamento com  $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$ , sendo este injetado no forno e submetido a secagem antes da injeção da amostra, o que permitiu a realização das medidas com

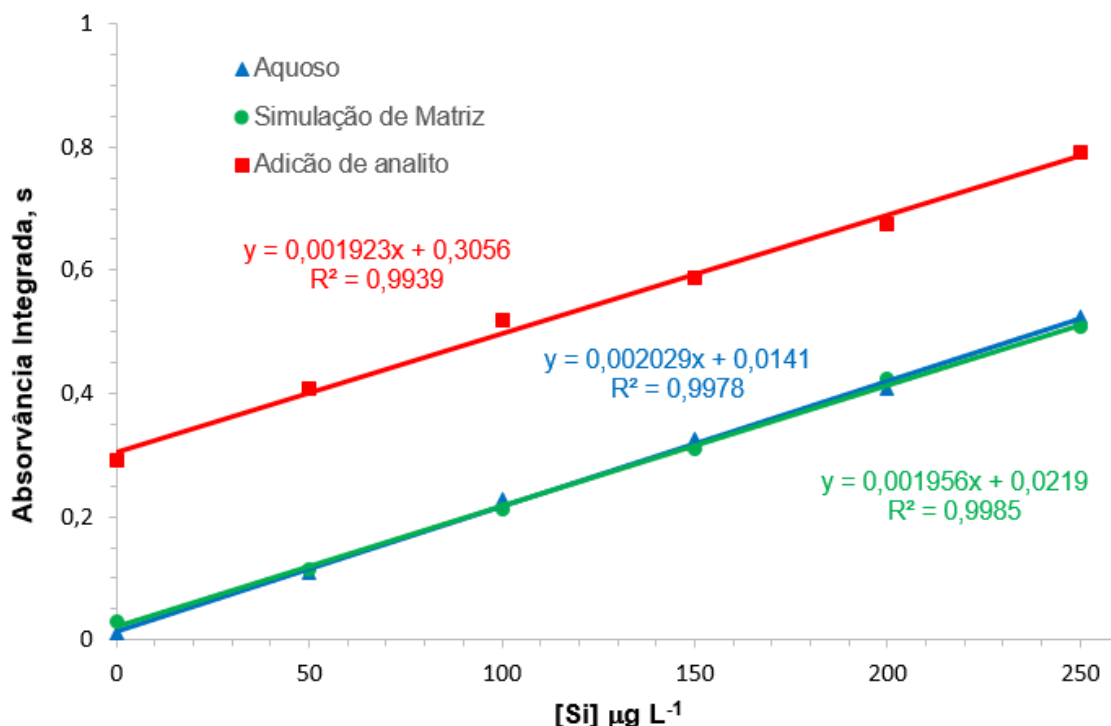
ganho de sensibilidade e um perfil de pico mais estreito, quando comparado ao uso de tântalo como modificador permanente. Com base nas curvas de pirólise e atomização foram selecionadas  $T_p = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_a = 2650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois apresentaram um melhor sinal.



**Figura 4** Curvas de pirólise e atomização para silício em amostras de biodiesel em 251,611 nm utilizando HR-CS AAS empregando modificadores químicos.

## 5.2 Curvas de calibração

A avaliação de curvas de calibração foi realizada utilizando tântalo como modificador permanente. Foram avaliadas curvas de calibração por simulação de matriz, que foi etanol absoluto diluído em 80% de água deionizada, e por adição de analito para o etanol 2G, assim como a calibração utilizando soluções aquosas, em todas foram adicionadas concentrações crescentes de silício, variando de 50 a 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os coeficientes angulares semelhantes obtidos a partir das curvas de calibração por adição de analito, padrões aquosos e simulação de matriz, demonstram que para a quantificação de silício em etanol é possível utilizar uma curva de calibração com soluções aquosas. As curvas são mostradas na Figura 5.

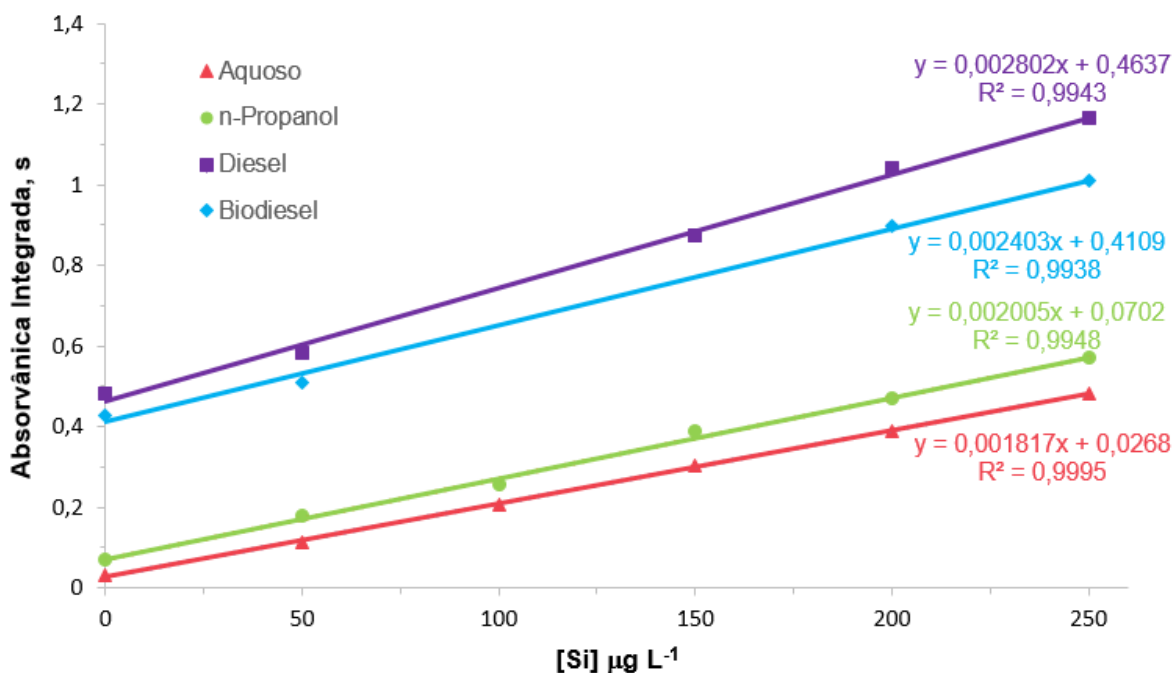


**Figura 5** Curva de calibração para determinação de silício em etanol 2G a 251,611 nm, utilizando HR-CS AAS, com tântalo como modificador permanente, com  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2650^\circ\text{C}$ .

Para as amostras de diesel e biodiesel, foram realizadas curvas de calibração com soluções preparadas em meio de n-propanol, soluções aquosas e por adição de analito, sendo a última diluída em 50% (v/v) de n-propanol. Em todas foram adicionadas concentrações crescentes de silício, variando de 50 a  $250\ \mu\text{g L}^{-1}$ .

Como mostra a Figura 6, não é possível utilizar a curva de calibração com padrões aquosos para quantificar silício em diesel e em biodiesel, pois há diferenças significativas entre os coeficientes angulares obtidos com diferentes soluções de calibração. A sensibilidade observada com a curva de calibração por semelhança de matriz, obtida com soluções preparadas em n-propanol, também apresenta sensibilidade significativamente diferente das curvas obtidas através de calibração por adição de analito. Portanto, para o diesel e biodiesel foram adotadas curvas de calibração por adição de analito, garantindo assim a exatidão do método. A complexidade da composição química das amostras de biodiesel e óleo diesel, que apresentam uma grande variedade de metais, compostos orgânicos, e ainda a constituição química do biodiesel é extremamente dependente da metodologia empregada para produção e das várias possíveis matérias primas utilizadas. Assim por estes motivos, não são possíveis o uso de calibração aquosa e simulação de

matriz, por apresentar composição química significativamente diferente da amostra real e impossível de simular.



**Figura 6** Curva de calibração para determinação de silício em diesel e biodiesel a 251,611 nm, utilizando HR-CS AAS, empregando um pré-tratamento do forno com  $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $T_p = 1200^\circ\text{C}$  e  $T_a = 2650^\circ\text{C}$ .

### 5.3 Avaliação da exatidão do método

A exatidão do método foi avaliada por testes de adição e recuperação, procedimento no qual uma concentração conhecida de silício é adicionada nas amostras. O teste diz quanto de silício, foi retirado efetivamente da amostra, assim com a adição conhecida do silício é verificado se o aumento da resposta em absorvância é proporcional ao aumento da concentração do analito. Segundo o manual da AOAC<sup>20</sup> (*Association of Official Analytical Chemists*) as porcentagens de valores aceitáveis estão num intervalo de 80 a 110% de recuperação do analito, para a concentração do analito em estudo, que está na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O método desenvolvido apresentou uma taxa de 85,0 a 101 % de recuperação de silício para todas as amostras, assim ficando dentro dos valores estabelecidos como pela AOAC.

Para a obtenção das concentrações de silício nas amostras foram utilizadas, para o etanol, a calibração com soluções aquosas e para o óleo diesel e biodiesel a calibração por adição de analito.

A partir das curvas e dos sinais medidos para as amostras de combustíveis utilizadas, foram calculadas as concentrações de silício recuperadas pelo teste. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** Concentrações em  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtidas de silício pelo teste de adição / recuperação para amostras de etanol 2G, biodiesel e diesel.

| Concentrações adicionadas de silício ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Biodiesel             | Diesel                  | Etanol                   |
|---|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| <b>0</b>  | $34 \pm 0,5$          | $28 \pm 0,3$            | $119 \pm 0,1$            |
| <b>50</b>   | $82 \pm 1$<br>(96 %)  | $78 \pm 0,2$<br>(101 %) | $169 \pm 0,3$<br>(101 %) |
| <b>150</b>  | $161 \pm 1$<br>(85 %) | $155 \pm 1$<br>(85 %)   | $258 \pm 2$<br>(93 %)    |

Conforme os resultados apresentados na Tabela 3, a recuperação de silício nas amostras oscilou entre 85 e 101%, o que para uma amostra com pouco preparo, ou seja, uma simples diluição, pode ser considerado um resultado aceitável, indicando a ausência de efeito de matriz na quantificação sob as condições de calibração previamente descritas.

Os limites de quantificação e de detecção do método desenvolvido estão apresentados na Tabela 4, e para calcular o LD foi utilizado 10 medidas do branco e o desvio padrão ( $3\sigma$ ). Os limites obtidos foram razoavelmente baixos, em decorrência, principalmente, do pequeno fator de diluição aplicado às amostras, devendo atender a legislação brasileira, visto que, a concentração de silício nos combustíveis é suficientemente superior ao limite de quantificação, exceto para combustíveis que passam por um processo de retirada de metais e metaloides, dentre eles o silício, ou onde seu processo e matéria prima não acrescentam quantidade significativa de silício no combustível. Portanto, a concentração de Si em níveis menores que o LOQ não devem causar danos ao catalisador e nem contribuir para o aumento de material particulado emitido pelo escapamento, assim não há necessidade de conhecer a concentração exata de silício presente, apenas é fundamental saber que está abaixo do LOQ<sup>11</sup>.

**Tabela 4** Limites de detecção e de quantificação para determinação de silício em biodiesel, diesel e etanol por HR-CS AAS.

| Combustível      | LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Biodiesel</b> | 2                            | 6                            |
| <b>Diesel</b>    | 1                            | 4                            |
| <b>Etanol 2G</b> | 2                            | 6                            |

#### 5.4 Quantificação de silício em outras amostras de biodiesel, diesel e etanol

Após o desenvolvimento de uma metodologia válida para quantificação de silício em combustíveis, o método foi aplicado para a quantificação do analito em uma série de amostras de etanol, óleo diesel e biodiesel, como apresentado na Tabela 5. Com base nos valores apresentados, pode-se intuir que o etanol, o diesel S-500 e o biodiesel 2 apresentam alto teor de silício por possíveis contaminações durante o transporte e armazenagem, mas também pelo fato, principalmente no óleo diesel, de que agentes antiespumantes são adicionados durante processos na refinaria<sup>7</sup>. Para o biodiesel e etanol, a presença de silício pode também ser consequência da presença do elemento na matéria prima, como cana de açúcar, palma, girassol, entre outras. Boa precisão, expressa em termos de desvio padrão relativo (RSD) foram obtidos.

**Tabela 5** Quantificação de silício em amostras de combustíveis por HR-CS AAS e porcentagem de RSD.

| Amostra                          | [Si] ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | RSD (%) |
|----------------------------------|--------------------------------|---------|
| <b>Etanol</b>                    | 743 $\pm$ 8                    | 1,0     |
| <b>Diesel S-500</b>              | 384 $\pm$ 10                   | 2,5     |
| <b>Diesel S-10</b>               | < 1                            | —       |
| <b>Biodiesel de óleo de soja</b> | < 2                            | —       |
| <b>Biodiesel 2</b>               | 370 $\pm$ 6                    | 1,5     |

## 6 CONCLUSÕES

O método possibilita de modo eficaz, com alta exatidão e boa precisão, a quantificação de silício nas amostras de etanol, óleo diesel e biodiesel por HR-CS AAS, nas temperaturas ótimas de pirólise e atomização, empregando modificadores químicos. O modificador permanente, tântalo, para amostras de etanol, e o  $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ , para amostras de biodiesel e óleo diesel, proporcionaram um perfil de pico mais estreito e ganho do sinal, aumentando a sensibilidade do método. Este comportamento é justificado pelo aumento da estabilidade do silício na amostra e melhor eficiência de eliminação da matriz, quando é empregado um modificador.

As curvas de calibração mostram que para o etanol é possível utilizar uma curva de calibração aquosa, porém, para o biodiesel e óleo diesel a calibração deve ser feita em uma curva por adição de analito. Assim, pode-se afirmar que a matriz do etanol é completamente eliminada durante a pirólise, mas a do óleo diesel e biodiesel que apresentam uma matriz bastante complexa a calibração aquosa não é apropriada.

A exatidão do método foi comprovada por testes de adição / recuperação do silício para todas as amostras, apresentando um valor de recuperação do silício nas amostras entre 85 e 101%, apresentando uma exatidão dentro dos valores aceitáveis, e os valores de RSD demonstram uma boa precisão, garantindo uma boa repetitividade de valores do método. O método deve atender a norma da legislação brasileira na questão de limite de quantificação pois apresentou valores entre 4 e 6  $\mu\text{g L}^{-1}$  abaixo da concentração de silício presente na grande parte dos combustíveis. Alguns combustíveis como o diesel S-500, etanol e um tipo de biodiesel apresentaram um teor bastante significativo de silício, os quais devem gerar materiais particulados podendo danificar as paredes dos catalisadores automotivos, o diesel S-10 e o biodiesel de óleo de soja, apresentaram baixo teor de silício, menor que o LOD.

A HR-CS AAS provou ser satisfatoriamente apropriada para quantificação de silício em combustíveis como biodiesel, diesel e etanol principalmente pela correção de fundo e visibilidade do espectro ao redor da linha analítica de interesse, mas também por apresentar boa frequência analítica e rápido preparo de amostra.

O método também poderia ser apropriado para a gasolina, porém seriam necessárias a realização de otimizações do programa de temperatura, bem como de uma avaliação do uso de modificadores químicos e estudo de introdução direta de amostra ou por diluição.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Robinson, J. W.; **Atomic Spectroscopy**; 2. ed., New York, New York, 1996.
- <sup>2</sup> Welz, B., Sperling, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed., **Wiley-VCH**, Weinheim, 1999.
- <sup>3</sup> Heitmann, U., Schütz, M., Becker-Ross, H., Florek, S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array . **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1095-1105, 1996.
- <sup>4</sup> Jackson, K. W.; **Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry**, John Wiley & Sons Ltd; Chichester, 1999.
- <sup>5</sup> Resano, M., Aramendíab, M., Belarra, M. A.; High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 29, p. 2229-2250, 2014.
- <sup>6</sup> Welz, B., Schelemmer, G., Mudakavi, J. R.; **J. of Analytical Atomic Spectrometry**, p. 499, 1992.
- <sup>7</sup> Korn, M. G. A., dos Santos, D. S. S., Welz, B., Vale, M. G. R., Teixeira, A. P. Lima, D. C., Ferreira, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, p. 1-11, 2007.
- <sup>8</sup> Chainet, F., Meur, L. L., Lienemann, C. P., Courtiade, M., Ponthus, J., Brunet-Errard, L.; Degradation processes of polydimethylsiloxane under thermal cracking conditions of hydrocarbons in an experimental pilot plant followed by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry. **Fuel Process Technol**, v.104, p. 300-309, 2012.
- <sup>9</sup> Nuzzo, R. G., Dubois, L. H., Bowles, N. E., Trecoske, M. A.; Derivatized, high surface area supported nickel catalysts, **J. Catal.**, v. 85, p. 267–271, 1984.
- <sup>10</sup> Chainet, F., Lienemann, C., Ponthus, J., Pécheyran, C., Castro, J., Tessier, E., Donard, O. F. X.; Towards silicon speciation in light petroleum products using gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a dynamic reaction cell. **Spectrochimica Acta**, v. 97, p. 49-56, 2014.
- <sup>11</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETROLÉO. **Revisão da Resolução ANP nº 38, de 09 de dezembro de 2009, que trata das especificações da gasolina comercial destinada aos veículos automotores homologados segundo os critérios fixados para a fase L-6 do PROCONVE**. Nota Técnica nº 102/2013/SBQ/RJ. Rio de Janeiro, 10 de Julho de 2013, p. 7.



- <sup>12</sup> Sánchez, R., Todolí, J. L., Lienemann, C. P., Mermet, J. M.; Air-segmented, 5-IL flow injection associated with a 200 °C heated chamber to minimize plasma loading limitations and difference of behaviour between alkanes, aromatic compounds and petroleum products in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **J. Anal At Spectrom**, v. 25, p. 1888–1982, 2010.
- <sup>13</sup> Sánchez, R., Todolí, J. L., Lienemann, C. P., Mermet, J. M.; Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350 °C heated chamber, **J. Anal. At. Spectrom**, v. 27, p. 937–945, 2012.
- <sup>14</sup> Amais, R. S., Donati, G.L., Schiavo, D., Nóbrega, J.A.; A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 318-322, 2013.
- <sup>15</sup> Luz, M. S., Oliveira, P. V.; Niobiumcarbide as permanente modifier for silicon determination. **Fuel**, v. 116, p. 255-260, 2014.
- <sup>16</sup> Pereira, R. C. C., Pasa, V. M. D.; Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline; **Energy Fuels** v. 19, p. 426, 2005.
- <sup>17</sup> Monteiro, M. R., Ambrozín, A. R. P., Santos, M. S., Boffo, E. F., Pereira-Filho, E. R., Lião, L. M.; Ferreira, A. G.; Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using <sup>1</sup>H NMR and chemometrics. **Talanta**, v. 78, p. 660, 2009.
- <sup>18</sup> Pimentel, D.; Ethanol Fuels: Energy Security, Economics, and the Environment. **Journal of Agricultural and Environmental Ethics**, v. 4, p. 1-13, 1991.
- <sup>19</sup> Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M.; Torres, E. A., Lopes, W. A., Pereira, P. A. P., Andrade, J. B.; Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
- <sup>20</sup> AOAC International. **Official methods of analysis**, Gaithersburg, MD. 19 ed., Apendice F, p. 6-14, 2012.